

HYDROCARBON STEAM CONVERSION CATALYST AND ITS APPLICATION

Publication number: CN1042696

Publication date: 1990-06-06

Inventor: QIYUAN LI (CN); JIE LIU (CN); JIANLI DENG (CN)

Applicant: INST OF QILU PETRO CHEMICAL CO (CN)

Classification:

- **International:** **B01J21/04; B01J23/76; C01B3/40; B01J21/00; B01J23/76; C01B3/00; (IPC1-7): C01B3/40; B01J21/04**

- **European:**

Application number: CN19891006847 19891028

Priority number(s): CN19891006847 19891028

Report a data error here

Abstract of CN1042696

The present invention is a steam conversion catalyst which uses hydrocarbon as raw material and is applicable to ammonia synthesis, hydrogen manufacture and methyl alcohol industries. This catalyst uses nickel as active component, alpha-AL2O3 as carrier, rare earth and earth mixed oxide as modifying agent of the carrier surface. It is added in by using immersion-precipitation method. The invented catalyst has the extra-high capability against high-temp. steam agglutination.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89106847.3

〔51〕 Int.Cl³

C01B 3/40

〔43〕 公开日 1990年6月6日

〔22〕 申请日 89.10.28

〔71〕 申请人 齐鲁石油化工公司研究院

地址 山东省淄博市 129 信箱 255434

〔72〕 发明人 李启源 刘 洁 邓建利

〔74〕 专利代理机构 齐鲁石油化工公司专利事务所

代理人 崔裕正 张玉洁

B01J 21/04

说明书页数: 5

附图页数:

〔54〕 发明名称 烃类水蒸汽转化催化剂及应用

〔57〕 摘要

本发明是一种以烃类为原料的水蒸汽转化催化剂,适用于合成氨、制氢和甲醇工业中。这种催化剂以镍为活性组分,以 α -AL₂O₃ 为载体,以稀土和土族混合氧化物为载体表面改性剂,用浸渍—沉淀法加入。本发明的催化剂具有特别高的抗高量水蒸汽烧结的能力,特别适合作以烃类为原料的一段转化炉下段催化剂。

权 利 要 求 书

1. 一种适用于合成氨、制氢和甲醇工业中的以烃类为原料的高强度、高活性、高稳定性的蒸汽转化催化剂，其特征是：

a. 载体是含铝的氧化物或铝酸盐类。

b. 该陶瓷性载体需经过稀土，碱土，土族氧化物/或稀土和土族的混合物/或最好是采用铜、铝的混合氧化物改性，再浸上活性组分。
LA₂O₃的加入量为0.5-3%，AL₂O₃的加入量为0.2-3%(WT%)。

c. 改性剂的加入方法是用浸渍法/或用浸渍沉淀法，沉淀剂用尿素，其加入量为按硝酸盐的化学剂量的100-200%。

d. 催化剂的组成和性质如下。

NI O 8-13% (WT%)

LA₂O₃ 0.5-3% (WT%)

α-AL₂O₃ 80-90 (WT%)

比表面积： 3-5 M²/G

孔径： 5.0 NM以上的孔体积>80%

侧压强度： > 40 kg/cm²

吸水率： 20-25%

2. 按权利要求1所述的方法，其特征是所说的氧化铝载体最好是α-氧化铝。

3. 按权利要求1所述的方法，其特征是改性剂加入法用浸渍沉淀法效果最佳。

4. 按权利要求1所述的方法，其特征是改性剂铜、铝的氧化物，它包括用相应的硝酸盐形式加入。

5. 本发明催化剂的应用，其特征是适合于以烃类（气态，液态）为原料的蒸汽转化，可广泛应用在合成氨，制氢和甲醇工业中，特别适合作合成氨的烃类转化炉下段催化剂。

说 明 书

烃类水蒸汽转化催化剂及应用

本发明是一种以烃类为原料的蒸汽转化催化剂。应用于合成氨、制氢和合成甲醇工业中。

技术背景:

一段炉烃类水蒸汽转化是合成氨流程中能耗最大的工段。随着合成氨工艺的发展, 各种节能新工艺的相继出现, 使一段炉的工艺条件日益强化。如空速、压力不断提高, 水碳比越来越低, 原料烃馏分重而杂等等, 这些都要要求转化催化剂具有更高的活性、抗毒性、水热稳定性和强度。而这些性能又往往是相互矛盾的。现用催化剂可以说是矛盾的折衷物, 都或多或少地存在一些缺点。例如, 含钾的粘结型催化剂抗毒性较好, 但活性和强度衰减快。共沉淀型催化剂活性高, 但易水合和抗工艺条件波动能力差。予烧结浸渍型催化剂的突出优点是强度和活性高, 但活性稳定性较差。(详见下文中的性能对比表 1)。因此随着合成氨和制氢工艺的发展, 需要开发出活性、抗毒性、稳定性和强度更高的蒸汽转化催化剂。

发明目的:

根据上述分析, 本发明的目的是为克服现用催化剂存在的缺点, 解决其体相结构或表面相结构的水热稳定性问题, 以提高催化剂在使用条件下的强度、活性和稳定性。从而提高催化剂抗工艺条件波动的能力, 延长其使用寿命。

发明概述:

从分析三类现用催化剂的优缺点, 我们认为蒸汽转化催化剂存在的关键问题是如何进一步提高催化剂的水热稳定性(包括表面和体相结构的稳定性)降低催化剂各项性能的衰老速率, 以提高抗工艺条件波动的能力和延长使用寿命, 而解决这一问题的比较有希望的途径是采用分步加工法,

即先用高温烧结法制出强度高、水热稳定性好、孔结构适宜的陶瓷性载体，然后经载体的表面改性，再浸上活性组分，就可能制得骨架和表面双定的催化剂。

载体：本发明蒸汽转化催化剂所用的载体是氧化铝和铝酸盐等含铝化合物，采用 α - Al_2O_3 为载体效果最佳，按普通的方法制成。然后必须对制得的载体进行表面改性，才有可能制出体相（骨架）结构和表面结构对高温高水蒸汽分压都稳定的催化剂。适合于作改性剂的物质有稀土、碱土、土族氧化物。最好是稀土和土族的混合氧化物。尤其是镧与铝的混合氧化物。作为改性剂的氧化铝的起始原料是硝酸铝，加热分解时得到 γ - Al_2O_3 ，与本体的 α - Al_2O_3 的性质不同，在比较低的温度下（500—800℃），就可与氧化铝生成铝酸镧。加入方法采用浸渍／或最好采用浸渍—沉淀法。当 α - Al_2O_3 表面上附上一层铝酸镧后，原来在高温烧结时所形成的光滑表面变得粗糙些。因此改性后载体的比表面增加了约20%。当在这一薄层铝酸镧表面上再浸上活性组分后，铝酸镧层不仅本身结构稳定，而且对浸上的活性组分具有显著的分散作用，镍的分布均匀，从透射电镜图象上看，与载体未改性相比较，晶粒明显减少。并抑制高温高水蒸汽分压下镍晶粒的烧结作用。本发明催化剂组成和物化参数如下：

组成 (WT%)

NiO 8—13%

La_2O_3 0.5—3%

α - Al_2O_3 80—90%

比表面：3—5 M^2/G

孔径：50NM以上的孔体积大于80%

耐压强度：大于 40 Kg/cm^2

吸水率：20—25%

按本发明制得的催化剂与工业上现用的几种催化剂进行性能对比，其主要结果列于表1。其中，“衰老样”一项是指在催速衰老装置上，在下列条件下处理30小时后取出的样品：

$H_2O/H_2=10$ ，氢空速=500hr

温度 $t=800^{\circ}C$ 压力 $P=0.5MPa$

从表1数据可看出，按本发明制出的样品MA，与现用几种催化剂比较，其性能具有明显优点，尤其是经高温高水蒸汽分压处理后样品性能的衰老速率，更明显地小于现用的几种催化剂。由此可见，按本发明制出的催化剂具有特别高的水热稳定性。（活性下降少强度下降少，煤晶粒增高率低。）

例1.

(1) 称取试剂级硝酸镍($Ni \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 593.3克，放入500ML烧杯中，加入适量的脱离子水使之溶解，接着移进500ML容量瓶中，稀释至刻度线即配得溶液(1)。称取300克前述拉西环载体，放进盛有250ML溶液(1)的烧杯中，稍加摇晃，在室温下静置1小时。取出沥干后放入烘箱烘干，再移入马福炉在 $500^{\circ}C$ 下分解3小时后自然降温至室温。上述浸渍和焙烧过程再重复一次。便制得样品A，以作为基础对比样。

(2) 取92.6克试剂级硝酸镍，按上法配成500ML溶液。把拉西环载体500克浸入该溶液中，在室温下浸渍90分钟，取出沥干，在烘箱中于 $120^{\circ}C$ 烘3小时，再移入马福炉在 $800^{\circ}C$ 焙烧3小时，然后降至室温，再按(1)法浸上镍，便制得载体经镍改性的催化剂B。

例2

取90.6克试剂级硝酸镍和127.5克硝酸铝，配成500ML溶液，然后按例1(2)方法制得载体经铝改性的催化剂C。

例3

取92.6克试剂级硝酸镍、127.5克硝酸铝和52.7克工业尿素，配成500ML溶液。然后加入500克拉西环载体，在室温下浸渍90分钟。取出沥干

后放入加量的坩埚中，在烘箱中于110℃加热14小时，使溶液在孔中分解沉淀。再移进马福炉中，按例1(2)方法焙烧和浸渍，便制得用浸渍—沉淀法对载体进行钨钼改性的催化剂D。

上述样品在 $H_2O/H_2=10$ ， $T=800^\circ C$ 等条件下催速衰老30小时后，在微反—色谱装置上测定其转化活性。测定条件如下：

原料气：经脱硫后的油田气（硫含量 <0.2 PPM）

CH_4 含量85%，总碳110%

碳空速： 6.67秒^{-1}

$H_2O/C: 4$

$H_2O/H_2: 10$

压力：常压，温度 $500^\circ C$

催化剂量：200mg（50--60目）

若反应对 CH_4 为一级反应，则用反应速度常数K表示催化剂活性，K可从下式求得：

$$K = (\text{碳空速}) \times \ln \{1 / (1 - X)\}$$

式中X为烃类转化成碳的氧化物的转化率，即

$$X = \frac{CO + CO_2}{\Sigma C} \times 100\%$$

现将测得结果列于表2

表2结果表明， $\alpha-Al_2O_3$ 载体经过钨改性、钨钼改性或采用浸渍—沉淀法的钨钼改性，都可提高催化剂的水热稳定，使经过高温高水蒸汽分压处理后的样品的转化活性明显高于浸改性样品A，镍晶粒的增长速度也明显降低。且这种作用按上述顺序增强。

为了进一步证实本发明的催化剂具有优异的活性和稳定性，我们将样品A、B和ICI46-1、RKNR四个样品一起投入中试转化管的中部（约5米处）。在轻油的液空速：1.75， $H_2O/C=3$ ，温度：入口480℃出口780℃，压力3MPa的条件下运转700小时，然后取出样品进行分析，结果如下。由此可见，按本发明制得的样品D，确具有很高的稳定性。

样品	转化活性k	镍晶粒大小nm
A	0.186	46.4
D	0.279	40.6
ICI46-1	0.065	56.4
RKNR	0.193	54.9

表1. 催化剂各项性能对比

样品	转化活性 $K \text{秒}^{-1}$		镍晶粒大小(nm)		物压强度kg/cm高	
	新鲜样	衰老样	新鲜样	衰老样	新鲜样	衰老样
本发明MA	1.163	0.715	30.8	34.4	45	46
C11-9	1.070	0.497	39.3	45.4	47	39
C11-2S	0.439	0.149	43.0	50.8	29	18
ICI46-1	0.651	0.065	40.2	49.0	41	22
ICI46-4	1.107	0.209	42.1	50.8	42	25
RKNR	1.261	0.516	33.5	48.5	28	19

表2. 催速衰老前后样品的活性和镍晶粒大小

样品	转化活性 $K \text{秒}^{-1}$		镍晶粒大小(nm)	
	新鲜样	衰老样	新鲜样	衰老样
A	1.153	0.499	30.8	45.4
B	1.160	0.575	31.2	42.0
C	1.128	0.650	31.2	36.1
D	1.148	0.714	30.8	34.1